

浸镀法制备 SERS 活性金衬底研究*

张燕珂 白莹 张玲 莫育俊**

(河南大学物理与信息光电子学院,河南开封 475001)

摘 要 研究了一种新的表面增强拉曼活性金衬底的制备方法. 该方法使用 AuCl_3 水溶液, 在金属铝表面浸镀金镀层从而制得金衬底. 通过扫描电子显微镜观察到铝基底表面的金镀层呈岛状分布, 且其平均粒径约为 80 nm. 分别检测到吡啶和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)两种探针分子在金衬底上的 SERS 谱. 通过计算可知, 该 SERS 活性金衬底的增强因子大于 10^5 . 这种衬底在空气中放置一段时间后仍能保持较好的增强效果, 说明它在空气中比较稳定.

关键词 表面增强拉曼光谱(SERS); 增强因子; 活性金衬底; 浸镀

中图分类号 O657.37 **文献标识码** A

0 引言

自从 Fleischmann 等首次报道了电化学池中的 (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) 现象以后, SERS 技术以其高的灵敏度广泛应用于表面科学的诸多领域. 研究发现 SERS 现象多发生在粗糙化的银、铜、金等金属基底^[1~3]和纳米粒子表面^[4].

SERS 活性衬底的制备是使衬底表面金属达到纳米级粗糙度的过程, 因为纳米级的粗糙度便于激发表面等离子体. SERS 活性衬底的制备过程很大程度上决定了衬底金属微观结构的尺寸、形状和空间距离等表面形态. 而衬底的表面形态又决定了衬底的增强效果^[5]和被吸附物的吸附方式. 人们经过多年努力, 发现了许多 SERS 活性衬底的制备方法. 常见的有化学刻蚀法、溅射法、真空蒸镀银岛膜法^[6]、化学还原法制备金属胶体^[7~9]、电化学氧化还原法^[10]、化学还原制备银镜法^[11]、机械抛光法、激光刻蚀法制备金属胶体^[12]和自组装制备纳米粒子法^[13,14]等. 活性衬底的制备和研究已经成为 SERS 研究领域中的一个重要方向.

本文运用浸镀法在金属铝表面浸镀上金, 实验证明该金镀层具有良好的 SERS 活性, 增强因子大于 10^5 . 浸镀法是将基底浸入含有欲镀金属的盐溶液中, 在基底表面, 以化学置换的方式得到金属镀层的方法. 浸镀法不需要外加电源, 分散性佳, 不需要添加昂贵的还原剂. 因此这种方法成本低廉且操作简单. 实验证明, 这种金衬底在空气中存放一周以后, 仍能保持比较稳定的增强效果.

1 样品的制备

浸镀前对铝表面进行预处理, 以除去铝表面的氧化膜. 将面积为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的铝片 (纯度高于 99.99%, 厚度为 0.3 mm) 用 10% 的 NaOH 溶液在 50°C 条件下浸泡 20 min, 然后再用 50% 的 HNO_3 溶液浸泡 20 min. 通过上述步骤来除去铝片表面的氧化层, 经预处理后的铝片用超声波清洗备用.

把经过以上预处理后的铝片置于表面皿中, 加入 0.01 mol/L AuCl_3 水溶液 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 上海化学试剂厂, 分析纯), 在常温下反应 60 s. 经过反应, 金离子被置换出来, 并附着在铝基底上形成金衬底. 反应结束后将沉积了金颗粒的铝片置于三次水中浸泡 10 min, 重复几次, 以除去表面反应残留物. 将制备好的衬底在空气中晾干备用.

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜(SEM)图

图 1 是金衬底的扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, 简称 SEM) 照片, 所用电镜的型号为 Hitachi S-5200. 从图中可以看出: 金颗粒的形状不规则, 平均粒径约 80 nm.

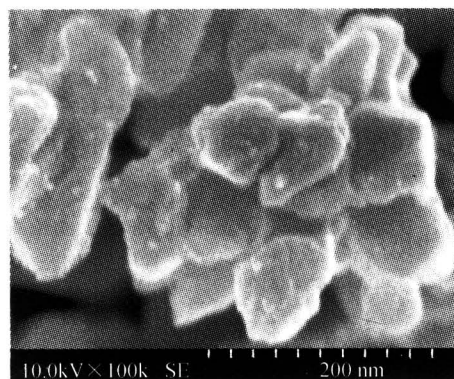


图 1 金衬底的扫描电镜照片
Fig. 1 SEM image for the Au substrate

* 国家自然科学基金资助 (10274019)

** Tel: 0378-2193046 Email: yujunmo@henu.edu.cn

收稿日期: 2006-01-10

2.2 探针分子在金衬底表面的 SERS 谱

表面增强拉曼光谱的测试是在英国 Renishaw 公司的 RM-1000 型共焦显微激光拉曼光谱仪上完成的. 采用背散射光路, 测量时谱仪的分辨率设为 3 cm^{-1} , 使用 20 倍镜头, 激光束腰半径约为 $1\text{ }\mu\text{m}$. 激发光源为氩氦激光器 (632.8 nm), 入射到样品上的激光功率约为 5 mW . 分别用吡啶和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 两种分子作为探针来检测金衬底的增强效果.

图 2 是 $1 \times 10^{-4}\text{ M}$ PVP 水溶液在金衬底上的 SERS 谱. 其中, 1576 cm^{-1} 归属于羰基 C=O 伸缩振动; 1353 cm^{-1} 归属于杂五环中 C-N 伸缩振动; 1310 cm^{-1} 归属为聚乙烯长链中亚甲基面内摇摆-扭转振动; 1233 cm^{-1} 归属为聚乙烯长链中亚甲基面外摇摆振动 C-N-C 不对称伸缩振动; 1160 cm^{-1} 为杂五环中 C-N 伸缩振动; 946 cm^{-1} 归属于环呼吸振动. 这与测量的 PVP 粉末和 PVP 溶液的正常拉曼谱以及有关文献报道^[15]的结果一致.

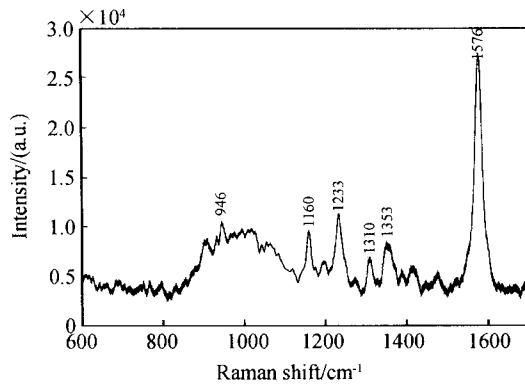
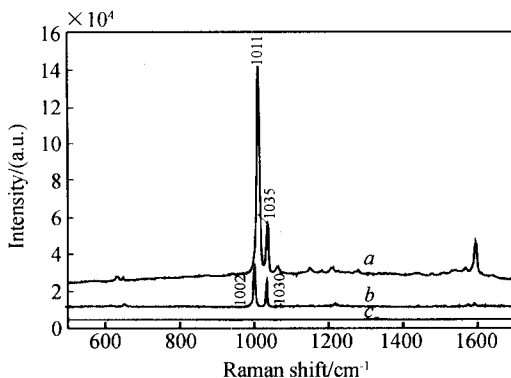


图 2 $1 \times 10^{-4}\text{ M}$ 的 PVP 水溶液在金衬底上的 SERS 谱
Fig. 2 SERS spectrum of PVP molecules ($1 \times 10^{-4}\text{ M}$) adsorbed on the Au substrate

图 3 中曲线 *a* 和 *c* 分别是 0.025 M 吡啶/ 0.05 M



Curve *a*-Pyridine molecules (0.025 M)
Curve *b*-Normal raman spectrum of pyridine molecules (5 M)
Curve *c*-Normal raman spectrum of pyridine molecules (0.025 M) on the Al substrate

图 3 金衬底和铝衬底上的 SERS 谱
Fig. 3 SERS spectrum on the Au substrate

氯化钾溶液在金衬底和实验用到的铝片上的拉曼光谱. 曲线 *a* 中, 1011 cm^{-1} 和 1035 cm^{-1} 谱峰分别对应于 *b* 曲线中吡啶正常拉曼谱的 1002 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 谱带. 这两个谱峰分别被指认为吡啶的全对称环呼吸振动和三角形呼吸振动. 由曲线 *c* 可以看出, 铝片表面没有吡啶拉曼峰出现. 由此可见铝基底没有 SERS 活性. 它的存在不会影响对金镀层 SERS 增强情况的研究. *b* 曲线是 5 M 吡啶水溶液的正常拉曼谱. 曲线的测量条件相同.

2.3 金衬底增强因子的计算

$$E_f = (I_s/N_s)/(I_f/N_f) \quad (1)$$

式(1)为增强因子的计算公式. 式中, I_s 、 I_f 分别对应于分子的 SERS 和正常拉曼光谱中某一拉曼峰的积分强度; N_s 、 N_f 分别为对分子的 SERS 谱和正常拉曼光谱有贡献的分子数; 如果以吡啶的 SERS 谱为例来计算增强因子, 则 I_s 、 I_f 分别可用 0.025 M 吡啶/ 0.05 M 氯化钾水溶液在金衬底上的 SERS 谱和 5 M 吡啶水溶液的正常拉曼光谱中 1002 cm^{-1} 振动模式的积分强度来表示. 对图 3 的曲线 *a* 和 *b* 中的 1002 cm^{-1} 谱峰进行拟合, 得到其相对积分强度分别是 1278560 和 178293.

N_s 表示吸附在金衬底表面并且对表面增强有贡献的吡啶分子数. 已知入射激光束腰半径约为 $1\text{ }\mu\text{m}$, 则焦点处激光光斑面积 $s = \pi(1\text{ }\mu\text{m})^2$. 把衬底表面的金颗粒等效成半径为 r 的半球, 则激光照射的等效面积 $S = (s/\pi r^2) \cdot 2\pi r^2 = 2s$; 为了求得 N_f , 根据所使用共焦显微拉曼光谱仪的结构特点和实验经验, 把拉曼测试时激光的探测体积等效为一个圆柱体, 底面积 $s = \pi(1\text{ }\mu\text{m})^2$, 高度 $h = 70\text{ }\mu\text{m}$ ^[16]; 每个吡啶分子的面积约为 0.33 nm^2 ; 则单层吸附的吡啶分子总数: $N_s = s/0.33\text{ nm}^2 = 2s/0.33\text{ nm}^2$; $N_f = s \cdot 70\text{ }\mu\text{m} \cdot 5\text{ mol/L} \cdot 6.02 \times 10^{23}$. 由式(1)计算得出, 分子单层吸附时: $E_f = (1278560/178293)(s \cdot 70\text{ }\mu\text{m} \cdot 5\text{ mol/L} \cdot 6.02 \times 10^{23}) / (2s/0.33\text{ nm}^2) = 2.5 \times 10^5$.

图 4 中曲线 *a*、*b*、*c*、*d* 分别对应于金衬底在空气中放置 24h、48h、72h 和一周后, 0.025 M 吡啶/ 0.05 M 氯化钾水溶液在金衬底上的 SERS 谱. 根据上述增强因子的计算方法, 将求得的不同情况下金衬底的增强因子标注在图 4 中各曲线上方. 对比放置了不同时间的金衬底的增强因子可知: 金衬底的增强效果随时间略有减小, 但增强因子在一周内始终保持在 10^5 的数量级. 可见该方法制备的金衬底具有较好的稳定性.

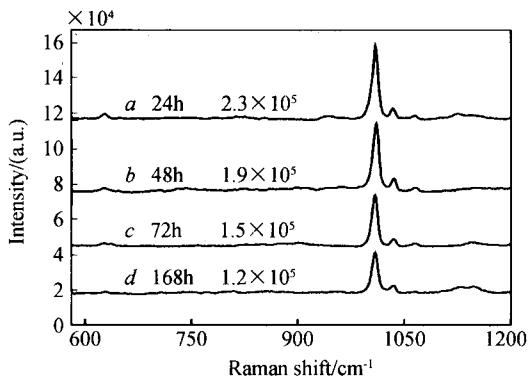


图 4 0.025M 吡啶水溶液的 SERS 谱随金衬底在空气中放置时间的变化

Fig. 4 Time sequence SERS spectra of pyridine molecules (0.025M) adsorbed on the Au substrate

3 结论

用浸镀方法成功制备出具有 SERS 活性的金衬底,该衬底的表面颗粒度均匀,增强效果明显;分别检测到了吡啶和 PVP 两种探针分子在金衬底表面的 SERS 谱.计算结果表明该衬底的 SERS 增强因子大于 10^5 ,并且在空气中放置一周后仍能保持较好的活性.与现有的制备胶体法,机械抛光法,激光刻蚀法,溅射法等相比,这种制备方法更加简便.该研究丰富了 SERS 衬底的制备方法,将为 SERS 技术的发展和應用提供一定的帮助.

参考文献

- Liu Y C, Yang K H, Wang C C. Enhancements in conductivity and Raman spectroscopy of polypyrrole electropolymerized on electrochemically roughened Au substrates. *J Electroanal Chem*, 2003, **549**(1): 151~155
- Li H, Mo Y J, Pei N, *et al.* Surface enhanced raman scattering study on passivating films of Ag electrodes in lithium batteries. *J Phys Chem B*, 2000, **104**(35): 8477~8480
- 司民真, 武荣国, 张鹏翔. 一种具有较强表面增强喇曼散射效应的纳米银粒子. *光子学报*, 1999, **28**(9): 839~840
Si M Z, Wu R G, Zhang P X. *Acta Photonica Sinica*, 1999, **28**(9): 839~840
- Cao Y C, Jin R, Mirkin C A. Nanoparticles with Raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection. *Science*, 2002, **297**(5586): 1536~1540
- Mo Y J, Mörke I, Wachter P, *et al.* The influence of surface roughness on the raman scattering of pyridine adsorbed on copper and silver surfaces. *Solid State Commun*, 1984, **50**(9): 829~832
- Cao P G, Yao J L, Ren B, *et al.* Surface-enhanced raman scattering from bare Fe electrode surfaces. *Chem Phys Lett*, 2000, **316**(1): 1~5
- Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. Evidence for seed-mediated nucleation in the chemical reduction of gold salts to gold nanoparticles. *Chem Mater*, 2001, **13**(7): 2313~2322
- 黄华, 吴世法. 纳米银胶的光化学制备及其特性研究. *光子学报*, 2005, **34**(11): 1643~1646
Huang H, Wu S F. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(11): 1643~1646
- 薛军. 表面增强能量转移效应的研究. *光子学报*, 2004, **33**(2): 195~200
Xue J. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(2): 195~200
- 杨杨, 颜丙海, 王永昌. 金纳米棒状微粒的胶囊模型及吸收光谱. *光子学报*, 2005, **34**(3): 375~378
Yang Y, Yan B H, Wang Y C. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(3): 375~378
- Mo Y J, Mörke I, Wachter P, *et al.* SERS of pyridine on silver surface of different roughness. *Surf Sci*, 1983, **133**(9): L452~L458
- Lee I, Han S W, Kim K, *et al.* Simultaneous preparation of SERS active metalcolloids and plates by laser ablation. *J Raman Spectrosc*, 2001, **32**(11): 947~952
- Suzuki M, Niidome Y, Kuwahara Y, *et al.* Surface-enhanced nonresonance raman scattering from size- and morphology-controlled gold nanoparticle films. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(31): 11660~11665
- Matsui H, Pan S, Gary E, *et al.* Fabrication of nanocrystal tube using peptide tubule as template and its application as signal-enhancing cuvette. *J Phys Chem B*, 2001, **105**(9): 1683~1686
- Schweinsberg D P, Trueman A, Otieno-Alego V, *et al.* An electrochemical and SERS study of the action of polyvinylpyrrolidone and polyethylenimine as inhibitors for copper in aerated H_2SO_4 . *Corros Sci*, 1996, **38**(4): 587~599
- Cai W B, Ren X Q, Li C X, *et al.* Investigation of surface-enhanced raman scattering from platinum electrodes using a confocal raman microscope; dependence of surface roughening pretreatment. *Surf Sci*, 1998, **406**(1): 9~22

Study on SERS-active Au substrate Prepared by Immersion Plating

Zhang Yanke, Bai Ying, Zhang Ling, Mo Yujun

College of Physics and Information Optic - electronics, Henan University, Hanan Kaifeng 475001

Received date: 2006-01-10

Abstract A simple method, immersion plating, used to make SERS-active substrate was reported. Employing AuCl_3 Sol, Au nanoparticles were overlaid on the substrate of aluminum plate. SEM image for the Au substrate shows that the shape of Au aurum is island with the average diameter of 80nm. The SERS spectra of pyridine and poly(4-vinylpyridine) molecules on Au substrate were measured. Calculation results indicate that the SERS-active Au substrate made in this way has an enhancement factor of 10^5 . And this substrate is fairly stable after being placed in air for one week.

Keywords SERS; Enhancement factor; SERS-active Au substrate; Immersion plating



Zhang Yanke was born in Henan Province, and in 1980. She is now a postgraduate student in Henan University. Her research interests include Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) and Lithium Ion Batteries.